



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63083169 A**(43) Date of publication of application: **13.04.88**

(51) Int. Cl

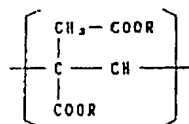
C08L101/00**C08K 5/34****C08L 33/14****// C08F222/34**(21) Application number: **61230791**(22) Date of filing: **29.09.86**(71) Applicant: **ADEKA ARGUS CHEM CO LTD**(72) Inventor:
NAKAHARA YUTAKA
KUBOTA NAOHIRO
KANAI MITSUJI**(54) STABILIZER FOR HIGH-MOLECULAR MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

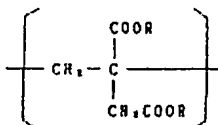
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title stabilizer having excellent compatibility with high-molecular materials and an excellent ability to stabilize high-molecular materials, by using a copolymer of a specified unsaturated carboxylic acid ester having a 2,2,6,6-tetraalkylpiperidyl group.

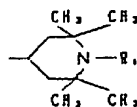
CONSTITUTION: Two esters, that is, an ester of an alcohol having a piperidyl group (e.g., 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol) with maleic acid and an ester of said alcohol with itaconic acid are prepd. and copolymerized to obtain a copolymer having an MW of 800W100,000, composed of repeating units of formulas I and II (wherein R is a group of formula III or IV; R₁ is H, an alkyl, oxyl or an acyl; and R₂ is a lower alkyl) and contg. a comonomer having at least one polymerizable double bond. The desired stabilizer having an effect of improving the light resistance, etc. of high-molecular materials can be obtd. by using the copolymer as an active ingredient.



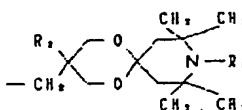
I



II



III



IV

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)4月13日
C 08 L 101/00	LSY	7445-4J	
C 08 K 5/34	KBG	6845-4J	
C 08 L 33/14	LJA	7167-4J	
// C 08 F 222/34	MMR	8620-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 高分子材料用安定剤

⑯ 特 願 昭61-230791

⑰ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑱ 発 明 者 中 原 豊 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内

⑲ 発 明 者 久 保 田 直 宏 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内

⑳ 発 明 者 金 井 満 治 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内

㉑ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

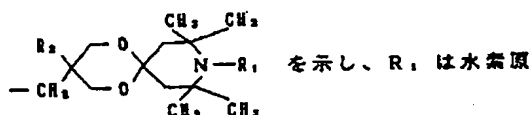
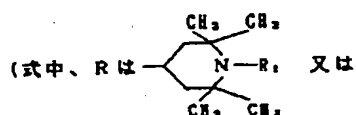
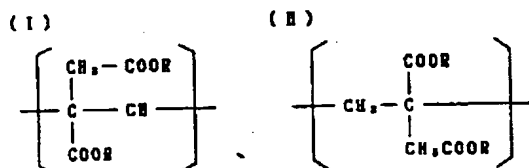
明 細 書

1. 発明の名称

高分子材料用安定剤

2. 特許請求の範囲

次の式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を有し、これらと重合可能な二重結合を少なくとも一つ有するモノマーを含有し得る、分子量800~100,000のコポリマー化合物からなる高分子材料用安定剤。



子、アルキル基、オキシル (-O-) 又はアシル基を示し、R2は低级アルキル基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高分子材料用安定剤、詳しくは、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジル基を有する特定の不飽和カルボン酸エステルの共重合体からなる高分子材料用安定剤に関する。

(従来技術及びその問題点)

ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル等の重合体は一般に光の効果に対して敏感であり、その作用により劣化し、変色或いは機械的強度の低下等を引き起こし、長期の使用に耐えないことが知られている。

そこで、この光による重合体の劣化を防止するために、従来から種々の安定剤が用いられてきたが、従来用いられてきた光安定剤はその安定化効果が不十分であり、また安定剤自体が熱或いは酸化に対して不安定であったり、水等の溶剤によって重合体から抽出され易いものが多く、更に重合

体に着色を与えるものが多い等の欠点を持っており、重合体を長期にわたって安定化することができなかった。

これら従来用いられてきた光安定剤の中でもヒンダードビペリジン系の化合物はそれ自体が非着色性であり、また安定化効果も比較的大きく、近年特に注目されている。

しかしながら、従来知られているビペリジン系の化合物は光安定化能が未だ不充分であり、また揮発性が大きかったり、水によって重合体から容易に抽出されてしまったり、或いは重合体との相容性に劣りブルーム等の原因となる等の欠点もあった。

これらの欠点を解消するために、最近、高分子量のヒンダードビペリジン化合物を用いることが提案されている。

例えば、特開昭52-141883号公報には、ヒンダードビペリジル基を有するポリエステル等の重合体が提案され、特開昭54-21489号公報及び特開昭54-71185号公報には、ヒ

ンダードビペリジル基を有する(メタ)アクリレート重合体が提案され、特開昭55-157612号公報には、ヒンダードビペリジル基を有するマレイン酸エステル-オレフィン共重合体が開示され、また特開昭57-177053号公報には、イタコン酸エステル(共)重合体が開示されている。

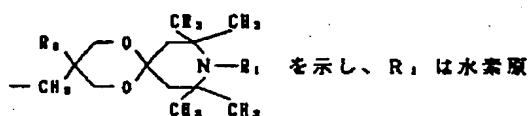
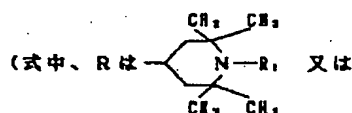
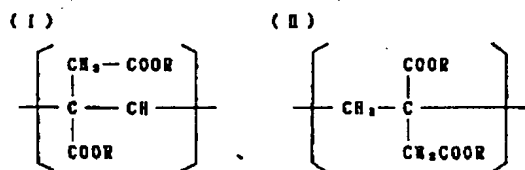
しかしながら、これらの重合体を用いる場合は、安定剤の揮発性は低減されるもののその安定化効果は充分ではなく、また安定化される高分子物質との相容性に劣り、ブルーム等の原因となる欠点があり、更に改良することが必要であった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、かかる現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ポリアルキルビペリジル基を有する特定の不飽和カルボン酸エステル共重合体を用いることにより、上記の欠点が全て解消し得ることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は、次の式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有し、これらと重合可能

な二重結合を少なくとも一つ有するモノマーを含有し得る、分子量800~100,000のコポリマー化合物からなる高分子材料用安定剤を提供するものである。



以下、本発明の高分子材料用安定剤について詳述する。

本発明の高分子材料用安定剤の構成成分である、

前記の式(I)及び(II)で表される繰り返し単位を有するコポリマー化合物において、R₁で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル、ベンジル、フェニルエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、2,3-エポキシプロピル等があげられ、アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル、アクリロイル、メタクリロイル、オクタノイル、ベンゾイル等があげられる。

また、R₂で表される低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチルがあげられる。

本発明の安定剤は、2-メチルマレイン酸(メタコン酸)及びイタコン酸とビペリジル基含有アルコールとの2種のエステル及び必要に応じて該エステルと重合可能な二重結合を少なくとも一つ有するモノマーの共重合体であり、上記ビペリ

ジル基含有アルコールとしては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノール、1-ベンジル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール、1-(2, 3-エポキシプロピル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキシル-4-ビペリジノール、1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール、9-アザ-8, 8, 10, 10-テトラメチル-3-エチル-1, 5-ジオキサスピロ(5, 5)-3-ウンデシルメタノール、9-アザ-8, 8, 9, 10, 10-ペンタメチル-3-エチル-1, 5-ジオキサスピロ(5, 5)-3-ウンデシルメタノール、9-アザ-9-アセチル-8, 8, 10, 10-テトラメチル-3-エチル-1, 5-ジオキサスピロ(5, 5)-3-ウンデシルメタノール等があげられる。

また、本発明において使用できる上記モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブ

テン-1、イソブチレン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、エイコセン、ズチレン、 α -メチル-スチレン、シクロヘキセン、ブタジエン、塩化ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オルチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル-ビニルエーテル、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル-ビニルエーテル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル-アリルエーテル、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル-アリルエーテル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアクリレート等があげられる。

本発明の安定剤の構成成分である前記コポリマー化合物(不飽和カルボン酸エステルの共重合体)は、前記特定の不飽和カルボン酸エステル

(及び必要に応じて他の不飽和モノマー(前記モノマー))を有機過酸化物或いはアゾニトリル化合物等の通常の重合開始剤を用いて重合させるか、或いは2, 2, 6, 6-テトラメチルアルキルビペリジル基を有さない不飽和カルボン酸エステル(及び必要に応じて他の不飽和モノマー)を重合させた後、ビペリジン化合物を用いエステル交換反応することにより容易に製造できる。

前記コポリマー化合物において、前記の2-メチルマレイン酸エステルとイタコン酸エステルとのモル比は、好ましくは10:1~1:10の範囲から適宜選択され、また、前記モノマーの含有割合は、上記2種の不飽和カルボン酸エステルの合計量に対し、通常100倍モル以下、好ましくは50倍モル以下とすると良い。

また、前記コポリマー化合物としては、分子量が800~100,000、好ましくは1,000~50,000の範囲のものが使用できる。

以下、具体的な合成例によって本発明を更に詳しく説明する。

合成例1

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート/ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)メサコネート/2-エチルヘキシル-ビニルエーテル共重合体の合成

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート8.7g(0.02モル)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)メサコネート4.4g(0.01モル)、2-エチルヘキシル-ビニルエーテル12.5g(0.08モル)及び反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.64g(2.5重量%)をとり、窒素気流下70~75℃で6時間攪拌した。然る後、減圧下に未反応の2-エチルヘキシル-ビニルエーテルを留去し、窒素含量(N%)4.86%、平均分子量3,000の淡黄色ガラス状固体の生成物(安定剤 η 1)17.3gを得た。生成物中のイタコネート/メサコネート/ビニルエーテルのモル比は2/1/2.7であった。

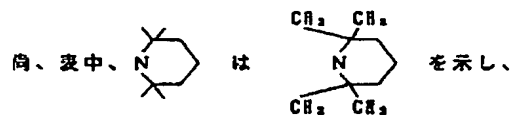
合成例 2

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート/ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)メサコネート/イソブチル-ビニルエーテル共重合体の合成

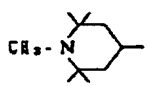
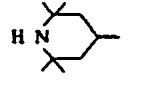
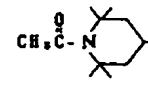
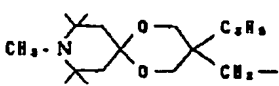
ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート13.1g (0.03モル)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)メサコネート8.7g (0.02モル)、イソブチル-ビニルエーテル10.0g (0.1モル)及びアゾビスイソブチロニトリル0.32g (1重量%)をキシレン10gに溶解し、70~75℃で6時間攪拌した。然る後、減圧下に溶媒及び未反応のイソブチルビニルエーテルを留去し、N% = 5.34%、平均分子量2,000の淡黄色ガラス状固体の生成物(安定剤№2)26.2gを得た。生成物中のイタコネート/メサコネート/ビニルエーテルのモル比は3/2/4.4であった。

合成例 3~10

合成例1又は合成例2と同様の操作により、次の表に示す安定剤№3~10をそれぞれ合成した。



モル比はイタコン酸エステル：メサコン酸エステル：モノマーのモル比を示す。

安定剤 №	式 (I) 及び (II) における R	モノマー	モル比	分子量	N 含量 (%)
3		アクリル酸ブチル	2 : 1 : 2.8	3,000	5.05
4	同 上	フマル酸ジメチル	2 : 1 : 3	3,000	4.84
5	同 上	デセン-1	2 : 1 : 2.4	1,500	5.10
6	同 上	2-エチルヘキシルビニルエーテル	3 : 2 : 4.5	2,000	4.87
7		イソブチルビニルエーテル	2 : 1 : 2.6	1,500	5.68
8		同 上	2 : 1 : 2.7	3,000	4.80
9		同 上	3 : 2 : 4.2	3,500	3.75
10	同 上	2-エチルヘキシルビニルエーテル	3 : 2 : 4.2	4,000	3.51

本発明は、前記特定の不飽和カルボン酸エステル共重合体を高分子材料用の安定剤として用いるものであり、その添加量は、高分子材料100重量部に対し通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

本発明における安定性改善の対象となる高分子材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン等の α -オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重

合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の含ハロゲン合成樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン及び/又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート等のメタクリレート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブ

チラール、直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維系樹脂、或いはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等をあげることができる。更に、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のゴム類やこれらの樹脂のブレンド品であってもよい。また、過酸化物或いは放射線等によって架橋させた架橋ポリエチレン等の架橋重合体及び発泡剤によって発泡させた発泡ポリスチレン等の発泡重合体も包含される。

本発明の安定剤は、単独でも使用できるが、他の汎用の抗酸化剤、安定剤等の添加剤と併用することもできる。

これらの他の添加剤として特に好ましいものとしては、フェノール系、硫黄系、ホスファイト系等の抗酸化剤、紫外線吸収剤等の他の光安定剤があげられる。

上記フェノール系抗酸化剤としては、例えば、
2, 6-ジ-第3ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクトキシフェノール、ステアリル-(3, 5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第3ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオ)1, 3, 5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3ブチル)ベンジルマロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-第3ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール)、ビス(3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3ブチル-m

—クレゾール)、2, 2'—エチリデンビス(4, 6—ジ—第3ブチルフェノール)、2, 2'—エチリデンビス(4—第2ブチル—6—第3ブチルフェノール)、1, 1, 3—トリス(2—メチル—4—ヒドロキシ—5—第3ブチルフェニル)ブタン、ビス(2—第3ブチル—4—メチル—6—(2—ヒドロキシ—3—第3ブチル—5—メチルベンジル)フェニル)テレフタレート、1, 3, 5—トリス(2, 6—ジメチル—3—ヒドロキシ—4—第3ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1, 3, 5—トリス(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジル)—2, 4, 6—トリメチルベンゼン、テトラキス(メチレン—3—(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1, 3, 5—トリス(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5—トリス((3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート、2—オクチルチオ—4, 6—ジ(4—ヒ

ル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)があげられる。

また、上記ホスファイト系抗酸化剤としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル—ジフェニルホスファイト、トリス(2, 4—ジ—第3ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)—1, 1, 3—トリス(2—メチル—5—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂~₁₈混合アルキル)—4, 4'—イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)—4, 4'—ブチリデンビス(3—メチル—6—第3ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素

ドキシ—3, 5—ジ—第3ブチル)フェノキシ—1, 3, 5—トリアジン、4, 4'—チオビス(6—第3ブチル—m—クレゾール)、2, 2'—メチレンビス(6—第3ブチル—4—メチルフェノール)モノアクリレート、トリエチレングリコールビス(3—(3—第3ブチル—4—ヒドロキシ—5—メチルフェニル)プロピオネート)、3, 9—ビス(1, 1—ジメチル—2—ヒドロキシエチル)2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンビス(3—(3—第3ブチル—4—ヒドロキシ—5—メチルフェニル)プロピオネート)等があげられる。

また、上記硫黄系抗酸化剤としては、例えば、ジラウリル—, ジミリスチル—, ジステアシル—等のジアルキルチオジプロピオネート及びブチル—, オクチル—, ラウリル—, ステアシル—等のアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステ

化—4, 4'—イソプロピリデンジフェノールボリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス(4, 4'—ブチリデンビス(3—メチル—6—第3ブチルフェノール))・1, 6—ヘキサソジオールジホスファイト、フェニル・4, 4'—イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4—ジ—第3ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6—ジ—第3ブチル—4—メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(4, 4'—イソプロピリデンビス(2—第3ブチルフェノール))ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1, 3—ジ—ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4, 4'—イソプロピリデンビス(2—第3ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10—ジ—ハイドロ—9—オキサ—10—フォスファフェナンスレン—10—オキサイド、テトラキス(2,

4-ジ-第3ブチルフェニル) — 4, 4' — ビフ、
 エニレンジホスホナイト等があげられる。

また、上記の他の光安定剤としては、例えば、
 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、
 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェ
 ノン、2, 2' — ジ-ヒドロキシ-4-メトキシ
 ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフ
 ェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、2-
 (2' — ヒドロキシ-3' — t-ブチル-5' —
 メチルフェニル) — 5-クロロベンゾトリアゾ
 ール、2- (2' — ヒドロキシ-3', 5' — ジ-
 t-ブチルフェニル) — 5-クロロベンゾトリア
 ザール、2- (2' — ヒドロキシ-5' — メチル
 フェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2' — ヒ
 ドロキシ-3', 5' — ジ-t-アミルフェニル)
 ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、
 フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニル
 サリシレート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル
 — 3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベン
 ズエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-t-ブチ

ル-4-ヒドロキシベンズエート等のベンズエー
 ト類、2, 2' — チオビス (4-t-オクチルフ
 ェノール) Ni塩、(2, 2' — チオビス (4-t-
 オクチルフェノラート)) — n-ブチルアミン
 Ni、(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ
 ベンジル) ホスホン酸モノエチルエステルNi塩等
 のニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル-
 β -(p-メトキシフェニル) アクリル類メチル
 等の置換アクリロニトリル類及びN-2-エチル
 フェニル-N'-2-エトキシ-5-第3ブチル
 フェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェ
 ニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジ
 アミド等のシュウ酸ジアニリド類があげられる。

その他必要に応じて、重金属不活性化剤、造粒
 剤、金属石けん、有機錫化合物、可塑剤、エポキ
 シ化合物、顔料、充量剤、発泡剤、帯電防止剤、
 阻燃剤、滑剤、加工助剤等を併用することができ
 る。

本発明の安定剤によって安定化された高分子材
 料は極めて多様な形で、例えば、フィルム、繊維、

テープ、シート、各種成型品として使用でき、ま
 た、塗料、ラッカー用結合剤、接着剤、パテ及び
 写真材料における基材としても用いることができ
 る。

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。
 しかしながら、本発明はこれらの実施例によって
 限定されるものではない。

実施例 1

<配 合>

ポリプロピレン 100 重量部

テトラキス (メチレン-3
 -(3,5-ジ第3ブチル-4-
 ヒドロキシフェニル) プ
 ロピオネート) メタン 0.1

ステアリン酸カルシウム 0.05

安定剤 (表-1 参照) 0.2

上記配合にて厚さ0.3mmのプレスシートを作成
 し、このシートについて高圧水銀ランプを用いて
 耐光性試験を行った。また、80℃の熱水に24
 時間浸漬後のシートについても耐光性試験を行っ
 た。その結果を下記表-1に示す。

表 - 1

No.	安 定 剤	耐 光 性	
		オリジ ナル シート	24時間 浸漬 シート
比較例 1-1	比較化合物 A ^{*1}	時間 520	時間 410
1-2	比較化合物 B ^{*1}	600	490
実施例 1-1	No. 1	750	670
1-2	No. 2	750	660
1-3	No. 4	720	650
1-4	No. 5	730	640
1-5	No. 7	700	620
1-6	No. 10	680	620

註) 表-1 中、比較化合物 A 及び B は下記の通り
 である (下記表-2 ~ 表-6 においても同じ)。

*1: 比較化合物 A

ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル
 -4-ビペリジル) フマレート/エチレン共
 重合体 (分子量 2, 500)

*2: 比較化合物B

ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル
-4-ビペリジル) イタコネート/デセン-
1 共重合体 (分子量 1, 500)

実施例2

通常の安定剤は樹脂の高温加工時に揮発、分解等によりその効果が著しく失われることが知られている。

本実施例では押し出し加工を繰り返し行うことにより高温加工による影響を確かめた。

次の配合により樹脂と添加剤をミキサーで5分間混合した後、押し出し機でコンパンドを作成した (シリンダー温度 230℃、240℃、ヘッドダイス温度 250℃、回転数 20 rpm)。押し出しを10回繰り返し行った後、このコンパンドを用いて試験片を射出成形機で作成した (シリンダー温度 240℃、ノズル温度 250℃、射出圧 47.5 kg/cm²)。

得られた試験片を用いて高圧水銀ランプで耐光

性試験を行った。また、押し出し1回及び5回のものについても同様に試験した。その結果を下記表-2に示す。

<配 合>

エチレン-プロピレン共重合樹脂 100 重量部

ステアリン酸カルシウム 0.2

ステアリル-β-3,5-ジ-
第3ブチル-4-ヒドロキシ
フェニルプロピオネート 0.1

ジラウリルチオジプロピオネート 0.3

安定剤 (表-2 参照) 0.2

表 - 2

No.	安定剤	耐 光 性		
		押し出し 1 回	押し出し 5 回	押し出し 10 回
比較例		時間	時間	時間
2-1	比較化合物A	410	360	320
2-2	比較化合物B	440	400	360
実施例				
2-1	No. 1	620	590	570
2-2	No. 2	620	580	550
2-3	No. 3	600	570	540
2-4	No. 5	600	560	520
2-5	No. 9	550	530	500

実施例3

<配 合>

ポリエチレン 100 重量部

Ca-ステアレート 1.0

テトラキス (メチレン-3-
(3,5-ジ-第3ブチル-4-
ヒドロキシフェニル) プロ
ピオネート) メタン 0.1

ジステアリルチオジプロピオネート 0.3

安定剤 (表-3 参照) 0.2

上記配合物を混練後プレスして厚さ 0.5 mm のシートを作成した。このシートを用いてウエザオメーター中で耐光性を測定し、酸化するまでの時間を測定した。その結果を下記表-3に示す。

表 — 3

No	安定剤	耐光性
比較例		時間
3-1	比較化合物A	1040
3-2	比較化合物B	1180
実施例		
3-1	No 1	1470
3-2	No 2	1450
3-3	No 4	1410
3-4	No 6	1450
3-5	No 8	1380
3-6	No 10	1400

実施例4

<配合>

ポリ塩化ビニル	100重量部
ジオクチルフタレート	48
エポキシ化大豆油	2
トリスノニルフェニルホスファイト	0.2
Ca—ステアレート	1.0
Zn—ステアレート	0.1
安定剤(表—4参照)	0.2

上記配合物をロール上で混練し、厚さ1mmのシートを作成した。このシートを用いてウエザオメーター中での耐光性試験を行った。その結果を下記表—4に示す。

表 — 4

No	安定剤	耐光性
比較例		時間
4-1	なし	180
4-2	比較化合物A	450
4-3	比較化合物B	530
実施例		
4-1	No 1	770
4-2	No 2	740
4-3	No 3	700
4-4	No 6	740
4-5	No 8	690
4-6	No 9	650

実施例5

<配合>

ポリウレタン樹脂 (旭電化製U-100)	1.00重量部
Ba—ステアレート	0.7
Zn—ステアレート	0.3
2,6-ジ-第3ブチル-p-クレゾール	0.1
安定剤(表—5参照)	0.3

上記配合物を70℃で5分間ロール上で混練し、120℃で5分間プレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。このシートを用いてフェードメーターにて50時間及び100時間照射後の伸び残率を測定した。その結果を下記表—5に示す。

表 — 5

No	安 定 剤	伸 び 残 率	
		5 0 時 間 後	1 0 0 時 間 後
比 較 例			
5-1	比 較 化 合 物 A	6 3	4 7
5-2	比 較 化 合 物 B	6 6	5 1
実 施 例			
5-1	No 1	7 8	6 9
5-2	No 2	7 7	6 9
5-3	No 5	7 4	6 4
5-4	No 6	7 5	6 7
5-5	No 7	7 3	6 4
5-6	No 9	7 1	6 2

洋アルミニウム社製：アルベースト 1 1 2 3 N)
5.5 重量部、キシレン 1 0 重量部、酢酸ブチル 2
0 重量部及び銅フタロシアニンブルー 0.2 重量部
をとりベースコート塗料とした。

b) トップコート塗料

上記アクリル樹脂溶液 4 8 重量部、ブトキシ化
メチロールメラミン 1 0 重量部、キシレン 1 0 重
量部、ブチルグリコールアセテート 4 重量部及び
安定剤（表—6 参照）0.1 2 重量部（固形分に対
し 0.4 %）をとり、トップコート塗料とした。

プライマー処理した鋼板にベースコート塗料を
乾燥膜厚が 2 0 μ になるようにスプレーし、1 0
分間放置後トップコート塗料を乾燥膜厚が 3 0 μ
になるようにスプレーした。1 5 分間放置後 1 4
0 ° で 3 0 分間焼付し試片とした。

上記試片をウエゾメーターに入れ塗膜のワレ
の発生するまでの時間を測定した。その結果を下
記表—6 に示す。

実施例 6

本発明の化合物は塗料用の光安定剤としても有
用である。本実施例においては金属顔料を含有す
るベースコート及び透明なトップコートからなる
二層金属光沢塗料についてその効果をみた。

a) ベースコート塗料

メタクリル酸メチル 1 0 0 g、アクリル酸 n-
ブチル 6 6 g、メタクリル酸—2—ヒドロキシエ
チル 3 0 g、メタクリル酸 4 g、キシレン 8 0 g
及び n-ブタノール 2 0 g をとり、1 1 0 ° に加
熱攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル 2 g、
ドデシルメルカプタン 0.5 g、キシレン 8 0 g 及
び n-ブタノール 2 0 g からなる溶液を 3 時間で
滴下した。その後同温度で 2 時間攪拌し、樹脂固
形分 5 0 % のアクリル樹脂溶液を調製した。

上記アクリル樹脂溶液 1 2 重量部、ブトキシ化
メチロールメラミン（三井東圧社製：ユーバン 2
0 S E 6 0；樹脂固形分 6 0 %）2.5 重量部、セ
ルロースアセテートブチレート樹脂（2 0 % 酢酸
ブチル溶液）5 0 重量部、アルミニウム顔料（東

表 — 6

No	安 定 剤	ワレ発生 時間
比較例		
6-1	なし	1 6 0 0
6-2	比較化合物 A	2 5 0 0
6-3	比較化合物 B	2 7 0 0
実施例		
6-1	No 1	3 8 0 0
6-2	No 2	3 8 0 0
6-3	No 3	3 5 0 0
6-4	No 6	3 7 0 0
6-5	No 8	3 7 0 0
6-6	No 1 0	3 2 0 0

（発明の効果）

本発明の高分子材料用安定剤は、優れた安定化
能を有し、また安定化される高分子材料との相容
性に優れる等の効果を併有する。

特許出願人 アデカ・アーガス化学株式会社

代理人弁理士 羽 島 雄

